# Ueber einige Derivate

des

# Diphenylparaphenylendiamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

**hohen philosophischen Fakultät**

der

**K. B. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen**

von

**Otto Brunck**

aus Kirchheimbolanden.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1892.

Meinem lieben Vater

# Herrn Ulrich Brunck

dankbaren Sinnes

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde im kgl. chemischen Universitätslaboratorium des Herrn Prof. Dr. Otto Fischer in Erlangen ausgeführt.

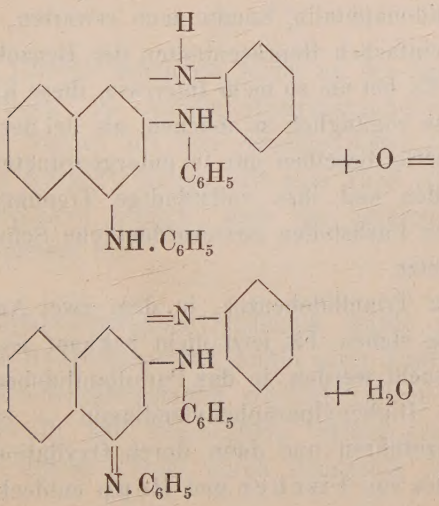
Es ist mir ein Bedürfniss, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Otto Fischer, auf dessen Anregung diese Arbeit entstand, für sein warmes Interesse an derselben und für seine werthvollen Rathschläge, sowie auch für die liberale Ueberlassung von Material meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0072

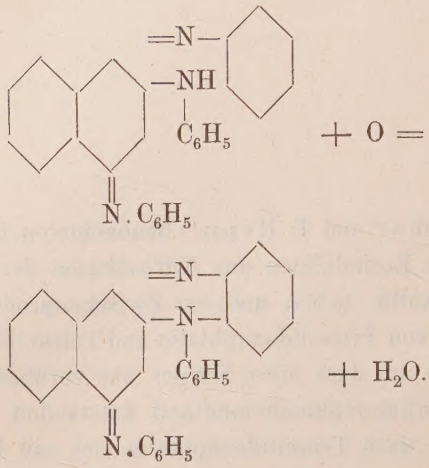
O. Fischer und E. Hepp[1]) beobachteten bei der Darstellung von Rosindulinen aus Nitrosobasen der Naphtalinreihe und Anilin neben anderen Zwischenprodukten auch die Bildung von Trianilidonaphtalin und Tetranilidonaphtalin und nahmen an, dass diese Körper aus vorübergehend gebildetem Anilidonaphtochinondianil entstanden seien. Sie fanden nun, dass Trianilidonaphtalin sich mit Leichtigkeit zu Rosindulin oxydiren lässt, wobei in erster Phase wieder Anilidonaphtochinondianil rückgebildet wird. Dieser Prozess lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

I.



1) Ann. 256, 233.

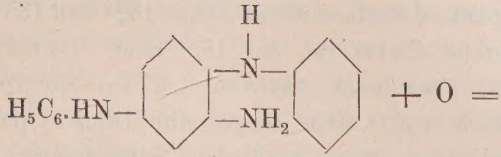
II.



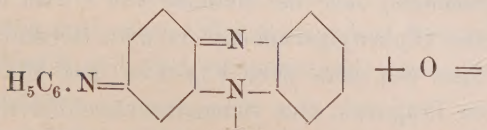
Es war nun von grossem Interesse, diese neue Synthese von Indulinen auch auf die Benzolinduline auszudehnen und homologe substituirte Triamine der Benzolreihe dem Oxydationsprozess zu unterwerfen. Bei analogem Verhalten, wie das Trianilidonaphtalin, konnte man erwarten, auf diesem Wege zu einfachen Repräsentanten der Benzolinduline zu gelangen. Es bot um so mehr Interesse, diese Körper durch die Synthese zugänglich zu machen, als bei der Amidoazobenzolschmelze dieselben nur in untergeordneter Menge gebildet werden und ihre vollständige Trennung von den komplizirten Farbstoffen ausserordentliche Schwierigkeiten entgegen setzt.

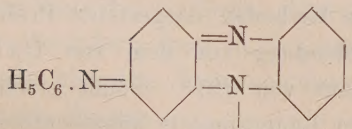
Da ein Trianilidobenzol, in dem zwei Anilinreste in Parastellung stehen, bis jetzt nicht bekannt ist, sollte zunächst versucht werden, in das Paradianilidobenzol — das Calm'sche Diphenylparaphenylendiamin — eine Amidogruppe einzuführen und dann durch Oxydation zu einem Isomeren des von Fischer und Hepp entdeckten Benzolindulins von der Zusammensetzung $C_{18}H_{13}N_3$, des einfachsten bis jetzt bekannten Indulins, zu gelangen.

I.



II.





Dieser Versuch scheiterte leider an der Schwierigkeit der Darstellung des Amidodiphenylparaphenylendiamins. Statt seiner wurden bei den verschiedensten Operationen ganz andere Körper erhalten, die zum Theil ein so merkwürdiges Verhalten zeigten, dass das Studium derselben manches Interesse bot.

---

Das Diphenylparaphenylendiamin wurde zuerst von Calm[1]) aus Hydrochinon und Anilin unter Anwendung verschiedener Kondensationsmittel, wie Chlorcalicum und Chlorzink, dargestellt und beschrieben. Später erhielt Bandrowsky[2]) diesen Körper durch Reduktion von Chinon-

1) Ber. XVI, 2805.

2) Wiener Monatsh. 1887.

dianil, gibt aber bei sonst gleichen Eigenschaften den Schmelzpunkt desselben als zwischen 132° und 135° liegend an, während Calm ihn bei 152° fand. Bandrowsky behauptet, dass auch das von ihm zur Kontrolle nach der Methode von Calm dargestellte Diphenylparaphenylendiamin den gleich niedrigen Schmelzpunkt gezeigt habe, wie das auf dem andern Wege erhaltene Produkt. O. Fischer und Wacker[1]), welche diesen Körper durch Einwirkung von Nitrosodiphenylamin auf Phenylhydrazin erhielten, geben den Schmelzpunkt bei 145° an. Das von mir verwendete, nach der Methode von Calm dargestellte, sehr reine Diphenylparaphenylendiamin schmolz bei 146°, zeigte also von dem nach Fischer und Wacker dargestellten Präparate eine Schmelzpunktsdifferenz, die wohl auf Thermometerverschiedenheiten zurückgeführt werden kann. Nach beiden Methoden dargestellte Proben gaben dieselbe Diacetylverbindung von dem von Calm angegebenen Schmelzpunkt von 191°. Somit erscheint auch die Möglichkeit einer Raumisomerie ausgeschlossen.

Die Darstellung des Amidodiphenylparaphenylendiamins war folgendermassen gedacht: Zuerst sollte in die Diacetylverbindung eine Nitrogruppe eingeführt werden, die, falls sie nicht in einen Seitenring trat, was ja von vornherein sehr unwahrscheinlich war, zu einem Anilinrest in der Orthostellung stehen musste. Hierauf sollten die beiden Acetylgruppen abgespalten und der Nitrokörper durch Reduktion in die Amidoverbindung übergeführt werden.

Die Darstellung des Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamins bot keine Schwierigkeiten; als ich jedoch versuchte, die beiden Acetylgruppen abzuspalten, zeigte diese Verbindung ein ganz auffallendes Verhalten sowohl gegen Säuren wie gegen Alkalien.

---

1) Ber. XXI, 2609.

Kleemann[1]) hat bereits vor mehreren Jahren den Einfluss einer im Kerne substituirten Nitrogruppe auf acetylirte primäre aromatische Amine untersucht und kam dabei zu dem Resultate, dass die negative Nitrogruppe, wenn sie in Orthostellung zu einer Amidogruppe tritt, den basischen Charakter derselben soweit abschwächt, dass der Körper alkalilöslich wird. Kleemann nimmt hiebei an, dass das Wasserstoffatom am Stickstoff durch Alkalimetall vertreten wird. Allerdings ist diese Verbindung so unbeständig, dass sie schon bei schwachem Erwärmen in die freie Base und essigsaures Alkali zerfällt. Tritt jedoch die Nitrogruppe in Metastellung ein, so ist der entstandene Körper kaum mehr alkalilöslich und wird viel schwieriger verseift als die Orthoverbindung.

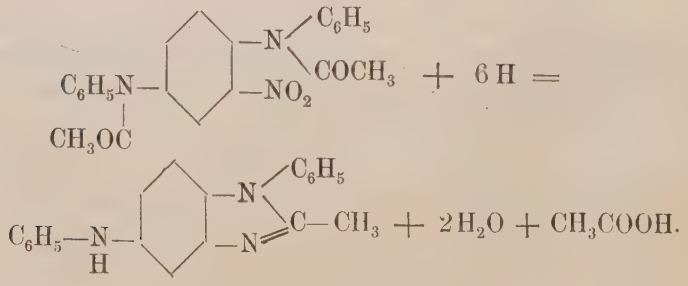
Zu der gleichen Folgerung, nämlich dass die Nähe einer Nitrogruppe den basischen Charakter einer positiven Gruppe herabmindert, kam auch Lellmann[2]) bei seiner Untersuchung über das Verhalten der drei Nitranilinchlorhydrate gegen Wasser.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei dem Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin. Denn während man erwarten sollte, dass die durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch den negativen Phenylrest ohnehin schon viel schwächer basisch gewordene Amidogruppe durch die Nachbarschaft einer Nitrogruppe noch mehr von ihrem positiven Charakter einbüssen würde und ein Säurerest noch weniger fest an dem Stickstoff haften könne, wie bei den primären Aminen, ist gerade das Umgekehrte der Fall.

Diacetyldiphenylparaphenylendiamin wird durch Säuren mit Leichtigkeit vollständig verseift. Kocht man jedoch das Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin mit ver-

1) Ber. XIX, 334.
2) Ber. XVII, 2719.

dünnter Säure, so wird wohl eine Acetylgruppe abgespalten, aber merkwürdigerweise die in Metastellung zur Nitrogruppe befindliche, während die in Orthostellung allen Versuchen, sie zu eliminiren den energischsten Widerstand entgegensetzte. Denn mochte man die alkoholische Lösung des Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamins tagelang am Rückflusskühler mit Säuren kochen, oder sie bis zur Grenze der vollständigen Zerstörung der Substanz im Rohre unter Druck erhitzen, immer resultirte derselbe rothbraune amorphe Körper, der wegen seiner überaus grossen Löslichkeit in krystallinischer Form nicht erhalten werden konnte. Dass aber thatsächlich ein Orthonitromonacetyldiphenylparaphenylendiamin in ihm vorlag, ergab sich aus der Reduktion desselben. Denn in allen Fällen wurde hiebei dieselbe schön ausgebildete, wohlcharakterisirte Base erhalten, die Zusammensetzung und Eigenschaften einer Anhydrobase besass. Mithin musste der in Orthostellung befindliche Säurerest erhalten geblieben sein. Das Säureradikal in Metastellung dagegen wird so leicht abgespalten, dass es, um dieselbe Anhydrobase zu erhalten, gar nicht nöthig ist, das Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin zuerst mit Säuren zu kochen; man braucht dasselbe nur in mineralsaurer Lösung zu reduziren. Hiebei finden beide Prozesse, Verseifung einerseits und Reaktion der sich bildenden Amidogruppe mit dem zweiten Acetylrest andererseits, nebeneinander statt, was sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:



Reduzirt man den diacetylirten Nitrokörper in essigsaurer Lösung, so findet der gleiche Vorgang statt, nur dass der in Metastellung befindliche Säurerest noch erhalten bleibt. Behandelt man diesen neuen Körper mit Mineralsäure, so erhält man das Salz einer Base, die sich durch Krystallform, Schmelzpunkt und alle andern Eigenschaften als vollkommen identisch mit der obigen Anhydrobase erwies. —

Ganz anders verläuft die Reaktion, wenn man Alkalien auf das Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin einwirken lässt. Gibt man zu der alkoholischen Lösung des Nitrokörpers etwas mehr als die berechnete Menge alkoholischer Kalilauge, so färbt sich die Flüssigkeit sofort kirschroth und nach halbstündigem Kochen hat dieselbe eine tiefbordeauxrothe Farbe angenommen, wobei sich ein starker Isonitrilgeruch bemerkbar macht. Aus dieser Lösung konnte ein schön krystallisirender, violetter Körper mit Metallglanz isolirt werden, der etwas an Indigo erinnert, nur dass seine Farbe mehr blaustichig ist. Indess besitzt seine Lösung keine stark färbende Eigenschaft. Der Körper ist so schwach basisch, dass seine Salze mit Wasser sofort dissociiren.

Gemäss der Bildung von Azoxykörpern durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Nitrokörper vermuthete ich zuerst, dass auch hier eine derartige Verbindung vorliege. Dieser Ansicht widersprach jedoch eine Moleculargewichtsbestimmung, die ergab, dass die Reaktion nur innerhalb eines Molecüls stattgefunden habe. Auch wäre für einen solchen Körper die schwere Reduzirbarkeit unverständlich; denn die Verbindung wird auch bei längerem Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium auf 150° nicht angegriffen. Mit Zinkstaub in alkalischer Lösung tritt bei längerem Kochen Entfärbung ein, doch küpt sich die farblose Lösung an der Luft sofort wieder und konnte aus der erhaltenen dunkelrothen Brühe kein chemisches Individuum isolirt

werden. Mit Zinn und Salzsäure schliesslich erleidet der violette Körper Zersetzung, indem sich unter Abspaltung von Anilin ein farbloser, krystallisirbarer Körper von phenolartigem Charakter bildet. Mit Salzsäure allein gekocht, erleidet er diese Zersetzung nicht, sondern es bildet sich ein gelbgefärbtes salzsaures Salz, das aber schon durch Zusatz weniger Tropfen Wasser unter Rückbildung des violetten Körpers wieder zersetzt wird.

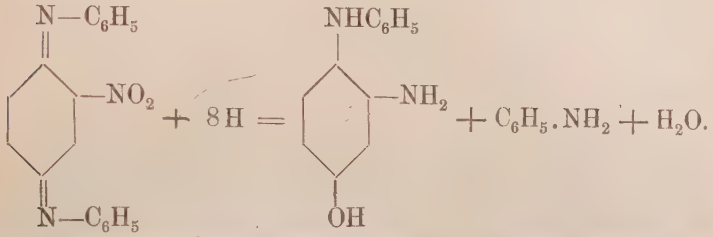
Hierauf untersuchte ich, ob das alkoholische Kali nicht oxydirend gewirkt habe. Bandrowsky fand nämlich, dass Diphenylparaphenylendiamin in alkalischer Lösung durch Einleiten von Luft zu Diphenylparaazophenylen oder Chinondianil oxydirt werden könne. Ich versuchte nun, diesen Körper durch einfaches Kochen mit alkoholischer Kalilauge zu erhalten, und wirklich wurden sowohl aus dem Diphenylparaphenylendiamin wie aus seiner Diacetylverbindung ein in rothbraunen Nadeln krystallisirender Körper erhalten, der sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren als vollständig identisch mit dem von Bandrowsky beschriebenen Diphenylparaazophenylen erwies.*)

In gleicher Weise hätte sich aus der nitrirten Diacetylverbindung ein Nitrochinondianil bilden können. Ein solches musste sich der Erwartung nach mit Säuren in ein Nitrochinon und Anilin spalten lassen. Thatsächlich wird, wenn man den violetten Körper mit 20prozentiger Salzsäure im Rohre auf 150° erhitzt, Anilin abgespalten, und es bleibt eine schwarze kohlige Masse im Rohre, die deutlichen

*) Am bequemsten und in fast quantitativer Ausbeute erhält man diesen Körper, wenn man die benzolische Lösung des Diphenylparaphenylendiamins einige Zeit mit etwas mehr als der berechneten Menge frischgefällten Quecksilberoxyds kocht. Beim Konzentriren der abfiltrirten Lösung erhält man das Chinondianil schon beinahe vollständig rein.

Chinongeruch erkennen lässt. Doch gelang es trotz vieler Versuche nicht, ein solches Chinonderivat zu fassen; denn entweder war der violette Körper von der Säure gar nicht angegriffen, oder er war schon fast vollständig zerstört.

Auch die Bildung eines Amidophenols unter Abspaltung von Anilin liesse sich bei einem Nitrochinondianil leicht erklären.



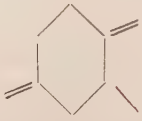
Doch abgesehen davon, dass die Analyse sowohl des violetten Körpers als seines Reduktionsproduktes mit Zinn und Salzsäure nicht vollständig mit derartigen Verbindungen übereinstimmt, liegen auch noch andere Gründe vor, die gegen eine solche Auffassung sprechen.

Chinondianil lässt sich leicht zu Diphenylparaphenylendiamin reduziren; der violette Körper, kann ohne tiefgreifende Zersetzung zu erleiden, nicht reduzirt werden und ist relativ beständig gegen schwächere Reduktionsmittel. Dieser Umstand spricht auch gegen das Vorhandensein einer Nitrogruppe in demselben.

Ferner reagirt Chinondianil sehr leicht mit Anilin unter Bildung von Azophenin. Wurde der violette Körper hingegen mit Anilin mit oder ohne Zusatz von salzsaurem Anilin erhitzt, so konnte aus der Schmelze immer wieder die ganze Menge des unveränderten Ausgangsproduktes zurückgewonnen werden, ohne dass sich auch nur eine Spur eines azopheninartigen Körpers gebildet hätte.

Auch die verschiedensten Versuche, durch Nitriren des Chinondianils zu dem so leicht kenntlichen violetten Körper zu gelangen, führten zu keinem Ziele.

Fasse ich alle diese Eigenschaften des Körpers zusammen, so neige ich zu der Ansicht, dass derselbe der Repräsentant einer ganz neuen Klasse von Körpern sei, und zwar ein ringförmiges Gebilde, das sich vom Parachinon ableitet, wie z. B. die Induline, dass er also die Atomgruppirung



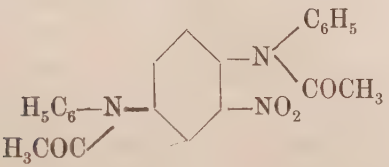
enthalte.

Nachdem das Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin infolge seines eigenthümlichen Verhaltens nicht zu dem gewünschten Ziele, der Darstellung des Amidodiphenylparaphenylendiamins, geführt hatte, versuchte ich ein Mononitroprodukt der Diformyl- und Dibenzoylverbindung des Paraphenylendiamins darzustellen, um zu untersuchen, ob sich ein solches ebenso verhalten würde wie die Nitrodiacetylverbindung, oder ob es möglich sei, auf diesem Wege eine Amidoverbindung zu erhalten.

Trotz vieler Versuche gelang es jedoch nicht, den Nitrirungsprozess auf den Eintritt einer Nitrogruppe zu beschränken, vielmehr konnte bei der Diformylverbindung nur ein Dinitroprodukt, bei der Dibenzoylverbindung nur ein Trinitroprodukt erhalten werden.

# Experimenteller Theil.

## Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin.



Die Diacetylverbindung wurde nach Calm mittelst Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt und hatte den angegebenen Schmelzpunkt von 191°. Die Darstellung des Mononitroproduktes liefert nur bei Anwendung kleiner Mengen und genauer Innehaltung nachstehender Vorschrift befriedigende Resultate.

Diacetyldiphenylparaphenylendiamin wird in Portionen von 2 gr in einem kleinen Kölbchen mit etwa 20 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,40 auf dem Wasserbade soweit erwärmt, bis die Substanz eben beginnt, sich zu lösen, was zwischen 50 und 60° der Fall ist. Hierauf wird das Kölbchen vom Wasserbade entfernt und durch Umschütteln vollständige Lösung herbeigeführt. Die rothgelbe Flüssigkeit wird in Wasser, das man zweckmässig durch hineingeworfene Eisstücke kühlt, eingegossen, wobei sich die Nitroverbindung in blassgelben Flocken abscheidet, die sich aber bei längerem Stehen in der sauren Flüssigkeit dunkler färben. Dieselben werden daher möglichst rasch abgesaugt, sorgfältig ausgewaschen und auf Thontellern getrocknet. Die getrocknete Masse löst man in warmem Benzol und setzt Ligroin bis zur bleibenden Trübung zu. Nach etwa einer Stunde hat sich ein brauner zäher Niederschlag abgesetzt, der grösstentheils aus höher

nitrirten Produkten besteht. Aus der abgegossenen klaren, goldgelben Lösung scheiden sich nach längerem Stehen kleine, warzenförmige Aggregate ab, die aus feinen Nadeln bestehen und sehr fest am Glase haften. Die Krystallkruste wird in heissem Alkohol gelöst, woraus sich dann die Nitroverbindung in langen, blassgelben, seideglänzenden Nadeln abscheidet, die meist zu Büscheln vereinigt sind. Aus der ersten Mutterlauge können durch Zusatz von Ligroin noch weitere Mengen der Substanz erhalten werden. Auch aus dem schmierigen Niederschlage können durch Lösen in Benzol, Versetzen mit Ligroin und Abgiessen von dem neuen Harze noch geringe Mengen gewonnen werden.

Der Körper ist leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig und heissem Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Er schmilzt bei 160°.

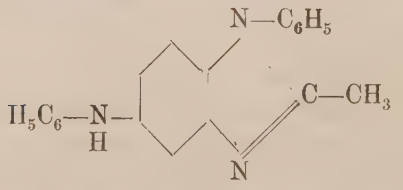
Die Analyse ergab einen auf eine Mononitroverbindung stimmenden Stickstoffgehalt.

0,1925 gr lieferten bei 16° und 750 mm Druck 19,0 ccm Stickstoff.

| Berechnet für $C_{22}H_{19}N_3O_4$ | Gefunden |
|---|---|
| N = 11,4 | 11,3. |

Im günstigsten Falle wurden 50% der angewendeten Acetylverbindung an reinem Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin erhalten.

**Anilidophenylen-N-phenylaethenylamidin.**




Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin wird in Alkohol gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure 2 Stunden

am Rückflusskühler gekocht, wobei die goldgelbe Farbe der Flüssigkeit in Rothbraun übergeht. Durch Zusatz von Wasser werden orangerothe, amorphe Flocken abgeschieden, die ausgewaschen und auf Tontellern getrocknet werden. Die Substanz ist so ausserordentlich leicht löslich, dass es nicht gelang, dieselbe aus irgend einem Lösungsmittel zu krystallisiren; immer blieb dieselbe beim Verdunsten als ein Syrup zurück, oder schied sich bei stärkerer Konzentration in amorphen Flocken ab. Von einer Analyse wurde daher Abstand genommen; dass aber nur die eine Acetylgruppe abgespalten worden sei, ergab sich aus der Reduktion dieses Körpers, wie bereits im ersten Theil der Abhandlung erwähnt. Derselbe Körper entsteht, wenn man das Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin mehrere Tage mit Schwefelsäure kocht, oder im Rohre auf 150° erhitzt. Bei Anwendung konzentrirter Salzsäure wird in letzterem Falle die Substanz vollständig zerstört.

Behufs Reduktion werden von dem amorphen Körper je 1 gr mit 40 ccm alkoholischen Schwefelammoniums im Rohre 8 Stunden auf 130—140° erhitzt, wobei die rothbraune Farbe der Lösung in gelb übergeht. Den Rohrinhalt versetzt man vorsichtig mit Wasser bis zur beginnenden Krystallisation. Findet keine Abscheidung von Krystallen mehr statt, so setzt man wieder etwas Wasser zu und so weiter, bis die ganze Substanz krystallinisch ausgefällt ist. Es ist zu vermeiden, die Base in amorphem Zustande zu erhalten, da sie sich in dieser Form sehr rasch dunkel färbt. Die ätherische Lösung färbt sich ebenfalls sehr rasch roth und hinterlässt beim Verdunsten eine rothbraune Kruste. — Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt erhält man die Base in prachtvollen, diamantglänzenden Krystallen von weingelber Farbe und rhombischem Habitus. Sie enthalten ein Molecül Krystallalkohol, wes-

halb sie an der Luft verwittern und undurchsichtig werden, ohne jedoch sich zu färben. Bei rascher Krystallisation erhält man feine, irrisirende, rhombische Blättchen, die aber rasch braun werden.

Die Base löst sich in Aether, Alkohol und Benzol. In konzentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit blauer Farbe. Ihre ätherische Lösung färbt sich beim Schütteln mit Bleisuperoxyd braunroth und beim darauffolgenden Ansäuern mit Essigsäure violett. Doch verschwindet die Farbe wieder auf Zusatz von Salzsäure.

Die Base schmilzt zwischen 162° und 164° und destillirt unzersetzt.

Die Analyse der Base ergab immer zu wenig Kohlenstoff und zu viel Wasserstoff, was sich dadurch erklären lässt, dass die Substanz beim Trocknen bei 110° noch einen Theil des Krystallalkohols hartnäckig zurückbehält.

I. 0,2186 gr lieferten 0,6371 gr Kohlens. u. 0,1230 gr Wasser
II. 0,1895 gr „ 0,5553 gr „ „ 0,1104 gr „
III. 0,1955 gr „ bei 18° und 730 mm Druck 25,4 ccm Stickstoff.

| Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 80,2 | 79,4 — 79,8 — |
| H = 5,7 | 6,2 — 6,4 — |
| N = 14,0 | — — 14,4. |

Die andere Darstellungsmethode dieser Base, durch direkte Reduktion des Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamins mit Zinn und Salzsäure liefert schlechte Ausbeute, da es hiebei nicht zu vermeiden ist, die Base aus ihrem Salz in amorphem Zustande abzuscheiden, in welcher Form sie sich, wie bereits erwähnt, sehr leicht oxydirt.

### Salzsaures Salz.

Aus der Lösung der Base in heisser, verdünnter Salzsäure, krystallisirt beim Erkalten das Salz in grünlichen Krystallen. Aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt

erhält man es in silbergrauen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen, die bei 250° noch nicht schmelzen.

0,3206 gr lieferten 0,1427 gr Chlorsilber:

| Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3.ClH$: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl = 10,9 | 11,0. |

Platindoppelsalz.

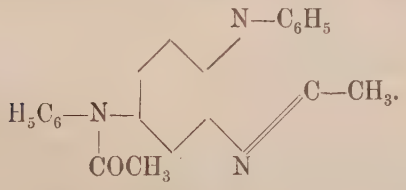
Löst man die Base in salzsäurehaltigem Alkohol und setzt Platinchlorid zu, so scheidet sich das Doppelsalz in gelbgrünen, prismatischen Krystallen ab, die abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen werden.

Beim Erwärmen der wässerigen Lösung zersetzt sich das Doppelsalz unter Abscheidung von metallischem Platin.

0,2321 gr Substanz lieferten 0,0444 gr Platin

| Berechnet für $(C_{20}H_{17}N_3.ClH)_2PtCl_4$: | Gefunden: |
|---|---|
| Pt = 19,2 | 19,1. |

**Acetanilidophenylen-N-phenylaethenylamidin.**




Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin wurde in Eisessig gelöst und mit Zinkstaub am Rückflusskühler so lange gekocht, bis eine Probe, in Wasser gegossen, vollständig weiss ausfiel. Die noch schwach röthlich gefärbte Lösung wurde vom ungelösten Zink abgegossen, mit Wasser verdünnt und das Zink mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Hiebei dissociirte das Salz theilweise und ein Theil der Base fiel mit dem Schwefelzink aus; dieselbe wurde dem getrockneten Niederschlag durch Auskochen mit Alkohol wieder entzogen.

Das Filtrat vom Schwefelzink wurde nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs alkalisch gemacht und die abgeschiedenen weissen Flocken mit Aether aufgenommen. Beim Verdunsten der mit Chlorcalicum getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb die Base als schwach röthlich gefärbtes Krystallpulver. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde sie in schönen, farblosen, sehr regelmässig ausgebildeten Krystallen erhalten, die als Kombination eines rhombischen Prismas mit Makrodoma erscheinen.

Auch diese Anhydrobase färbt sich leicht. Kocht man ihre alkoholische Lösung, so wird die Farbe derselben immer dunkler; durch Behandeln mit Thierkohle wird die Färbung noch intensiver.

Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Sie schmilzt bei 180°. Die Analyse ergab folgende Werthe: 0,2243 gr lieferten 0,6330 gr Kohlensäure u. 0,1266 gr Wasser. 0,2015 gr lieferten bei 16° und 734 mm Druck 22,4 ccm Stickstoff.

| Berechnet für $C_{22}H_{19}N_3O$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 77,4 | 77,0 |
| H = 5,6 | 6,2 |
| N = 12,3 | 12,5. |

Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man bei der Reduktion ähnlich verfährt, wie bei der Darstellung der vorigen Anhydrobase.

Je 1 gr Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin werden mit 30 ccm alkoholischen Schwefelammoniums im Rohre 8 Stunden auf 130° erhitzt. Der aus einer klaren Lösung bestehende Rohrinhalt wird vorsichtig mit Wasser versetzt, bis ein weisser Niederschlag entsteht, der bei längerem Stehen krystallinisch wird. Man krystallisirt dann die Base aus verdünntem Alkohol um.

Kam dieser Base die oben angegebene Konstitution zu, so musste sie beim Kochen mit Säure in die Anhydrobase

$C_{20}H_{17}N_3$ übergehen. Die alkoholische Lösung derselben wurde mit verdünnter Schwefelsäure 1 Stunde gekocht, alkalisch gemacht und die Base mit Aether aufgenommen. Beim raschen Abdestilliren des Aethers und Umkrystallisiren aus Alkohol wurde ein Körper erhalten, der sich durch Krystallform, Schmelzpunkt und Eigenschaften als vollkommen identisch mit der Base $C_{20}H_{17}N_3$ erwies. Somit ist die Anhydrobase $C_{22}H_{19}N_3O$ nur die Acetylverbindung der ersteren.

## Einwirkung von Alkali auf Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin.

Giesst man die alkoholischen Lösungen von 10 gr Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin und 3 gr Aetzkali zusammen, so nimmt das Gemisch sofort eine kirschrothe Farbe an, die bei einstündigem Kochen tiefbordeauxroth wird unter Verbreitung eines starken Isonitrilgeruches. Die heisse Lösung giesst man in Wasser, wobei sich das Reaktionsprodukt in schmutzig braunrothen Flocken abscheidet. Der Niederschlag wird von der gelben Lösung abfiltrirt, ausgewaschen, auf Thontellern getrocknet und in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich roth-violette Blättchen mit bläulichem, metallischem Oberflächenschimmer ab. Aus konzentrirter Lösung erhält man ein blaues, prachtvoll irrisirendes Krystallpulver.

Der Körper ist löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol. Der Schmelzpunkt ist nicht deutlich erkennbar. Der Körper hat explosive Eigenschaften; auf dem Platinblech erhitzt verpufft er und bei der ersten Analyse wurde, trotzdem kaum 0,2 gr Substanz angewendet und diese mit pulverigem Kupferoxyd gemengt war, das Rohr mit grosser Gewalt zertrümmert. Nur bei Vertheilung der Substanz auf eine lange Schicht gepulverten Kupferoxyds gelang es, eine regelmässige Verbrennung zu erzielen.

0,1838 gr lieferten 0,4698 gr Kohlensäure u. 0,0912 gr Wasser
0,1929 gr „ 0,4954 gr „ „ 0,0959 gr „
0,1950 gr „ bei 13° u. 752 mm Druck 23,0 ccm Stickst.

Gefunden:

C = 69,7 — 70,0
H = 5,5 — 5,5
N = 13,8 — —.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult.

Dieselbe wurde mit dem Beckmann'schen Apparat ausgeführt und als Lösungsmittel Eisessig in Anwendung gebracht, der durch wiederholtes Ausfrierenlassen gereinigt war.

L = 22,18 gr Eisessig,
p = 0,1192 gr Substanz,
c = 0,080 mittlere Gefrierpunktserniedrigung,
$\Gamma$ = 39 Konstante für Eisessig,

$$M = \frac{100\ p.\Gamma}{L.c} = \frac{11,92.39}{0,08.22,18} = 262.$$

---

Der violette Körper hat schwach basische Eigenschaften. In Alkohol gelöst bildet er mit alkoholischer Salzsäure ein gelbes krystallinisches Salz, das aber mit Wasser sofort wieder dissociirt unter Rückbildung des violetten Körpers.

Erhizt man ihn mit 20prozentiger Salzsäure im Rohre auf 130°, so erhält man eine schwarze, kohlige Masse, die Chinongeruch erkennen lässt, während die Lösung Anilin enthält.

Mit alkoholischem Schwefelammonium wurde der Körper mehrere Stunden unter Druck auf 150° erhitzt, ohne sich zu verändern.

Schmilzt man ihn mit Anilin und salzsaurem Anilin, so wird er ebenfalls nicht im mindesten verändert.

### Reduktion des violetten Körpers.

Die Substanz wird in Alkohol gelöst und am Rückflusskühler solange mit Zinn und Salzsäure gekocht, bis an Stelle der dunkelrothen Farbe eine rein gelbe getreten ist. Das Filtrat vom ungelösten Zinn wird mit Wasser verdünnt, der grösste Theil der Säure mit Ammoniak abgestumpft und das Zinndoppelsalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelzinn wird im Schwefelwasserstoffstrom eingeengt und mit überschüssiger Soda versetzt. Es scheidet sich ein grauweisses Pulver ab, das rasch abgesaugt und im Vaccum getrocknet wird. Destillirt man das Filtrat im Dampfstrom, so geht Anilin über, das mit Chlorkalklösung nachgewiesen werden kann.

Der trockene Niederschlag wird mit Benzol ausgekocht, wobei dunkle Flocken zurückbleiben. Aus dem Filtrat scheidet sich ein silbergraues, krystallinisches Pulver ab, das sich an der Luft rasch dunkelbraun färbt.

Der Körper ist löslich in Aether, Benzol und Alkohol; ferner löst er sich in Säuren und ätzenden Alkalien. Aus letzterer Lösung wird er durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Zwischen 150° und 160° zersetzt er sich, ohne scharf zu schmelzen.

Mit Eisenchlorid gibt er eine bordeauxrothe Färbung.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1258 gr lieferten 0,3310 gr Kohlensäure und 0,0840 gr Wasser,

0,1013 gr lieferten bei 18° und 740 mm Druck 16,0 ccm Sticktoff.

C = 71,8
H = 7,4
N = 17,6.

Der Körper ist aus dem vorigen unter Austritt von Anilin im Wasser und Aufnahme von Wasserstoff entstan-

den. Doch lässt sich aus dem Ergebniss der Analyse und aus seinem Verhalten einerseits als Base, andererseits als Phenol ebensowenig eine Konstitutionsformel aufstellen wie für den violetten Körper.

### Diformyldiphenylparaphenylendiamin.

Diphenylparaphenylendiamin wird mit der 10fachen Gewichtsmenge Ameisensäure vom spez. Gewichte 1,2 drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Ein Theil der überschüssigen Säure wird abdestillirt und der Rest vorsichtig mit Wasser verdünnt. Aus der Lösung scheiden sich dann beim Stehen prismatische Krystalle ab, die zu grossen Warzen vereinigt sind. Die Krystallmasse wird durch Soda von der anhaftenden Säure befreit, mit Wasser gewaschen und in viel siedendem Alkohol gelöst. Die braune Lösung wird mit Thierkohle entfärbt, worauf sich beim Konzentriren die Diformylverbindung in feinen, weissen Nadeln abscheidet.

Dieselbe löst sich leicht in heissem Benzol und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol und noch weniger in Aether und Ligroin. In konzentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper farblos; beim Erwärmen tritt kirschrothe Färbung auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 168°.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers lieferte folgende Zahlen:

0,1717 gr lieferten 0,4800 gr Kohlensäure und 0,0828 gr Wasser,

0,1900 gr lieferten bei 19° und 735 mm Druck 15,4 ccm Stickstoff.

| Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 75,9 | 76,2 |
| H = 5,1 | 5,3 |
| N = 8,8 | 9,0. |

## Nitrirung der Formylverbindung.

Wie bereits im ersten Theil der Abhandlung erwähnt, gelang es nicht, eine einzige Nitrogruppe in die Formylverbindung einzuführen. Eine einheitliche, krystallisirte Nitroverbindung konnte, wenn auch in schlechter Ausbeute, erhalten werden, wenn in der nachfolgend angegebenen Weise verfahren wurde; der Körper war jedoch, wie die Analyse lehrte, eine Dinitroverbindung.

Diformyldiphenylparaphenylendiamin wurde in kleinen Portionen in Salpetersäure vom spez. Gewichte 1,4 unter mässigem Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde in Wasser gegossen, die ausgeschiedenen gelben Flocken abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Aus Benzol-Ligroin wurden erst nach mehrtägigem Stehen gelbe, derbe, prismatische Krystalle erhalten. Dieselben lösten sich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und sind unlöslich in Ligroin. Die Substanz schmilzt bei 215°. —

0,1254 gr Substanz lieferten bei 17° und 737 mm Druck 15,4 ccm Stickstoff.

| Berechnet $C_{20}H_{14}N_2O_2(NO_2)_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| 13,8 | 13,8. |

## Nitrirung des Dibenzoyldiphenylparaphenylendiamins.

Ich versuchte zuerst, das Diphenylparaphenylendiamin nach der Methode von Schotten-Baumann durch Schütteln mit Benzoylchlorid und wässeriger Natronlauge in seine Dibenzoylverbindung überzuführen. Doch besass das auf diesem Wege dargestellte Produkt nicht den gewünschten Grad von Reinheit, sondern war stets grünlich gefärbt und

hatte einen zu niedrig liegenden Schmelzpunkt. Die Benzoylirung wurde daher auf dem gewöhnlichen Wege, durch Kochen mit Benzoylchlorid vorgenommen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren war der Körper rein und hatte den von Calm angegebenen Schmelzpunkt von 218°.

Auch bei dieser Verbindung gelang es nicht, den Nitrirungsprozess auf den Eintritt einer Nitrogruppe zu beschränken. Das Dibenzoyldiphenylparaphenylendiamin ist weniger empfindlich gegen Salpetersäure wie die beiden anderen Säureverbindungen, wird aber, wenn einmal angegriffen, gleich viel energischer nitrirt.

Löst man die Dibenzoylverbindung in warmer konzentrirter Salpetersäure, so nimmt die Flüssigkeit zuerst eine kirschrothe, dann braunrothe Färbung an. Mit Wasser scheiden sich blassgelbe Flocken ab. Kocht man den ausgewaschenen und getrockneten, amorphen Niederschlag mit Benzol, so wird derselbe krystallinisch, ohne vollständig in Lösung zu gehen, und nach viertelstündigem Kochen ist der ganze Kolben mit einem Brei von feinen Nädelchen erfüllt. In sehr viel Benzol ist der Körper löslich und kann daraus umkrystallisirt werden. — Blassgelbe, voluminöse Nädelchen, die oft büschelförmig vereinigt sind. Dieselben sind schwer löslich in Benzol und Alkohol, leichter in Eisessig und unlöslich in Ligroin. — Der Körper schmilzt bei 248°. Schon die bedeutende Erhöhung des Schmelzpunktes liess vermuthen, dass mehr als eine Nitrogruppe in das Molecül eingetreten sei, was die Analyse bestätigte.

0,1874 gr lieferten bei 7° und 729 mm Druck 19,0 ccm Stickstoff,

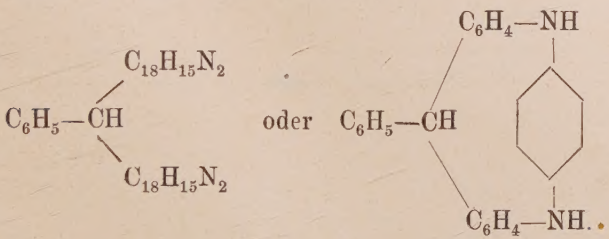
0,2161 gr lieferten bei 7° und 729 mm Druck 22,0 ccm Stickstoff.

| Berechnet für $C_{32}H_{21}N_2O_2(NO_2)_3$: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 11,6 | 11,8 — 11,8. |

Der Körper ist somit ein Trinitrodibenzoyldiphenyl-paraphenylendiamin. Die Ausbeute ist sehr gut.

---

Da mir eine grössere Menge Diphenylparaphenylendiamin zur Verfügung stand, versuchte ich, noch einige allgemeine Reaktionen auf diesen Körper in Anwendung zu bringen. So liess ich z. B. Bittermandelöl auf denselben einwirken. Dasselbe konnte in verschiedener Weise reagiren, je nachdem ein Molecül Bittermandelöl sich mit einem oder zwei Molecülen der Base vereinigten.




Schliesslich war auch noch die Bildung acridinartiger Körper möglich durch Kondensation einer oder zwei Molecüle Bittermandelöl mit einem Molecül der Base.

Erhitzt man 1 Molecül der Base mit 1 Molecül ihres salzsauren Salzes und überschüssigem Bittermandelöl zwei Stunden auf 110°, so erhält man eine dunkelrothe Schmelze, die zu einem harten Kuchen erstarrt. Nach Abtreibung des überschüssigen Aldehyds konnten der Schmelze durch Alkohol geringe Mengen von Benzoësäure entzogen werden. Der Rückstand war unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in Säuren, und daher zur näheren Untersuchung ungeeignet.

Auch mit Phtalsäureanhydrid reagirt die Base, wenn man die beiden Körper mit Chlorzink auf 250° erhitzt.

Aus der Schmelze konnte durch Bildung eines Bleisalzes eine Carbonsäure isolirt werden, die in Form von rothen Kryställchen sich aus Alkohol abschied und die charakteristischen Fluorescenzerscheinungen der Acridinderivate zeigte. Indess war die gebildete Menge so gering, dass von einer näheren Untersuchung der Säure Abstand genommen werden musste.